

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-282695

(43)Date of publication of application : 02.10.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/88
B01J 27/192
B01J 37/00

(21)Application number : 2001-090321

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.2001

(72)Inventor : KONDO MASAHIDE
KATO SEIICHI
KURODA TORU

(54) CATALYST FOR SYNTHESIZING UNSATURATED ALDEHYDE AND UNSATURATED CARBOXYLIC ACID, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND METHOD FOR SYNTHESIZING UNSATURATED ALDEHYDE AND UNSATURATED CARBOXYLIC ACID USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for synthesizing an unsaturated aldehyde and an unsaturated carboxylic acid which is excellent in catalytic activity and selectivity for the unsaturated aldehyde and the unsaturated carboxylic acid, a method for producing the catalyst, and a method for synthesizing the unsaturated aldehyde and the unsaturated carboxylic acid which is high in activity and selectivity and uses the catalyst.

SOLUTION: The catalyst is used in the synthesis of the unsaturated aldehyde and the unsaturated carboxylic acid by the gas phase catalytic oxidation of at least one compound selected from propylene, isobutylene, tertiary butyl alcohol or methyl-tertiary butyl ether by molecular oxygen. The catalyst contains at least molybdenum, bismuth, and iron and is produced by a process in which particles containing molybdenum, bismuth, and iron are added with β -1,3-glucan and a liquid, and the mixture, after being kneaded, is extrusion-molded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-282695
(P2002-282695A)

(43)公開日 平成14年10月2日(2002.10.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ(参考)
B 0 1 J 23/88		B 0 1 J 23/88	Z 4 G 0 6 9
27/192		27/192	Z
37/00		37/00	D

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-90321(P2001-90321)

(22)出願日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 近藤 正英

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 河藤 誠一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒、その製造方法、および、その触媒を用いた不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合成方法

(57)【要約】

【課題】 触媒活性と、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸選択性との優れた不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒、その触媒の製造方法、および、この触媒を用いた、高活性、高選択性の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合成方法を提供する。

【解決手段】 本発明の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒は、プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたはメチルtert-ブチルエーテルのいずれか1種以上を分子状酸素により気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒であって、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含む粒子に、 β -1, 3-グルカンおよび液体を加えて混練りしたものを押出成形したものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたはメチル-tert-ブチルエーテルのいずれか1種以上を分子状酸素により気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒であって、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含む粒子に、 β -1, 3-グルカンおよび液体を加えて混練りしたものを押出成形した不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒。

【請求項2】 プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたはメチル-tert-ブチルエーテルのいずれか1種以上を分子状酸素により気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒であって、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含む粒子に、 β -1, 3-グルカン、セルロース誘導体および液体を加えて混練りしたものを押出成形した不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒。

【請求項3】 前記液体が水である請求項1または2記載の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒。

【請求項4】 前記 β -1, 3-グルカンがカードランである請求項1〜3記載の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒。

【請求項5】 前記セルロース誘導体がメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースまたはヒドロキシエチルメチルセルロースのいずれか1種以上である請求項2〜4のいずれかに記載の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒。

【請求項6】 プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたはメチル-tert-ブチルエーテルのいずれか1種以上を分子状酸素により気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒の製造方法であって、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含む粒子に、 β -1, 3-グルカンおよび液体を加えて混練りしたものを押出成形することを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法。

【請求項7】 プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたはメチル-tert-ブチルエーテルのいずれか1種以上を分子状酸素により気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒の製造方法であって、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含む粒子に、 β -1, 3-グルカン、セルロース誘導体および液体を加えて混練りしたものを

押出成形することを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法。

【請求項8】 請求項1〜5のいずれかに記載の触媒の存在下で、プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたはメチル-tert-ブチルエーテルのいずれか1種以上を分子状酸素により気相接触酸化する不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコール（以下、TBAという）、メチル-tert-ブチルエーテル（以下、MTBEという）を分子状酸素を用いて気相接触酸化し、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法、および、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEを気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒やその製造方法については数多くの提案がなされている。

【0003】このような触媒の多くは、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む組成を有しており、工業的にはこのような組成の成形触媒が使用される。これらはその成形方法により押出成形触媒や担持成形触媒等に分類される。通常、押出成形触媒は触媒成分を含む粒子を混練りし、押出成形する工程を経て製造され、担持成形触媒は触媒成分を含む粉体を担体に担持させる工程を経て製造される。

【0004】押出成形触媒に関しては、例えば、製造の際にグラファイトを添加して物理的強度や選択率を向上させる方法（特開昭60-150834号公報）、成形体の形状および物性を特定したもの（特公昭62-36740号公報）等が提案されている。また、特開平7-16464号公報には、触媒を押出成形する際にある種のセルロース誘導体を添加する方法が開示されている。

【0005】しかしながら、これら公知の方法で得られる触媒は、触媒活性、目的生成物の選択性などの点で工業触媒としては必ずしも十分ではなく、一般に工業の見地からさらなる改良が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、触媒活性と、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸選択性との優れた不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒、その触媒の製造方法、および、この触媒を用いた、高活性、高選択性の不飽和アルデヒドおよび不飽和

カルボン酸の合成方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明により解決できる。

(1) プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたはメチル-tert-ブチルエーテルのいずれか1種以上を分子状酸素により気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒であって、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含む粒子に、 β -1, 3-グルカンおよび液体を加えて混練りしたものを押出成形した不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒。

(2) プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたはメチル-tert-ブチルエーテルのいずれか1種以上を分子状酸素により気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒であって、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含む粒子に、 β -1, 3-グルカン、セルロース誘導体および液体を加えて混練りしたものを押出成形した不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒。

(3) プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたはメチル-tert-ブチルエーテルのいずれか1種以上を分子状酸素により気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒の製造方法であって、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含む粒子に、 β -1, 3-グルカンおよび液体を加えて混練りしたものを押出成形することを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法。

(4) プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたはメチル-tert-ブチルエーテルのいずれか1種以上を分子状酸素により気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒の製造方法であって、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含む粒子に、 β -1, 3-グルカン、セルロース誘導体および液体を加えて混練りしたものを押出成形することを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法。

(5) 前記(1)または(2)の触媒の存在下で、プロピレン、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたはメチル-tert-ブチルエーテルのいずれか1種以上を分子状酸素により気相接触酸化する不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合成方法。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の触媒は、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEを反応原料とし、こ

の反応原料を分子状酸素により気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成するために用いられるものである。反応原料は1種を用いても、これら2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒は、触媒活性、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸選択性に優れており、この触媒を用いることで収率よく不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造することができる。

【0009】ここで、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸とは、具体的には、反応原料がプロピレンの場合にはアクロレインおよびアクリル酸を指し、それ以外の反応原料の場合にはメタクロレインおよびメタクリル酸を指す。なお、触媒組成や反応条件によっては不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸のいずれかのみが生成する場合もあるが、本発明はこのような場合も含んでいる。

【0010】本発明の触媒は、触媒成分として少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒である。触媒成分としては、他に、ケイ素、コバルト、ニッケル、クロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル、亜鉛、リン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモン、チタン、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、タリウム等を含んでいてもよい。

【0011】このような少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒は、一般に(1)触媒成分を含む粒子を製造する工程、(2)得られた触媒成分を含む粒子等を混練りする工程、(3)得られた混練り品を押出成形する工程、(4)乾燥および/または熱処理する工程を経て製造される。

【0012】本発明において、(1)の工程は特に限定されず、従来公知の種々の方法が適用できるが、通常、少なくともモリブデン、ビスマス、鉄を含む水性スラリーを乾燥し、必要に応じてさらに粉碎して粒子状にする。

【0013】少なくともモリブデン、ビスマス、鉄を含む水性スラリーを製造する方法は特に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来からよく知られている沈殿法、酸化物混合法等の種々の方法を用いることができる。

【0014】水性スラリーに溶解する触媒成分の原料としては、各元素の酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、アンモニウム塩、ハロゲン化物等を使用することができる。例えば、モリブデン原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等が挙げられる。触媒成分の原料は各元素に対して1種を用いても2種以上を用いてもよい。

【0015】水性スラリーを乾燥して粒子状にする方法

【0017】触媒成分を含む粒子の平均粒子直径は、大きくなると成形後の粒子間に大きな空隙、すなわち大きな細孔が形成されて選択率が向上する傾向があり、小さくなると単位体積当たりの粒子同士の接触点が増加するので得られる触媒成形体の機械的強度が向上する傾向がある。これらを考慮すると、平均粒子直径は $10\mu\text{m}$ 以上、特に $20\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以下、特に $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0019】混練りに使用する装置は特に限定されず、例えば、双腕型の攪拌羽根を使用するバッチ式の混練り機、軸回転往復式やセルフクリーニング型等の連続式の混練り機等が使用できるが、混練り品の状態を確認しながら混練りを行うことができる点ではバッチ式が好ましい。また、混練りの終点は、通常目視または手触りによって判断する。

【0021】液体の使用量は、粒子の種類や大きさ、液体の種類等により適宜選択されるが、通常は(1)の工程で得られた乾燥粒子または焼成粒子100質量部に対して10～70質量部であり、好ましくは20質量部以上または60質量部以下である。

【0023】上記したB-1, 3-グルカンとしては、例えば、カードラン、ラミナラン、パラミロン、カロー、バキマン、スクレログルカン等を挙げることができる。

【0025】 β -1, 3-グルカン は 1 種を用いても 2 種以上を用いてもよい。

【0027】 β -1, 3-グルカンは、未精製のまま用いてもよく、精製して用いてもよいが、不純物としての金属や強熱残分は、触媒性能を低下させることがあるため、より少ない方が好ましい。

【0029】(2)の工程においては、上述したような $\beta-1$ 、3-グルカンとともに、成形助剤を用いることができる。本発明においては、前記 $\beta-1$ 、3-グルカンとともに、成形助剤としてセルロース誘導体を用いた場合、さらに活性、選択性に優れた触媒が得られる。

【0030】このようなセルロース誘導体としては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、カルボキシルメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等を挙げることができる。中でも、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロースが好ましい。セルロ

ース誘導体は1種を用いても2種以上を用いてもよい。
【0031】これらは、2%水溶液、20℃における粘度が1000~10000Pam・sの範囲のものが、成形性がよいため、好ましい。

【0032】セルロース誘導体の使用量は、粒子の種類や大きさ、液体の種類等により適宜選択されるが、通常は(1)の工程で得られた粒子100質量部に対して0.05~15質量部であり、好ましくは0.1質量部以上または10質量部以下である。セルロース誘導体の添加量が多くなるほど成形性が向上する傾向があり、少なくなるほど成形後の熱処理等の後処理が簡単になる傾向がある。

【0033】 β -1, 3-グルカンとセルロース誘導体との合計使用量は、通常、(1)の工程で得られた粒子100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、また、20質量部以下が好ましい。

【0034】次に(3)の工程では、(2)の工程で得られた混練り品を押出成形する。

【0035】触媒成分を含む粒子に β -1, 3-グルカン、セルロース誘導体および液体を添加して混練後、押出成形する際には、オーガー式押出成形機、ピストン式押出成形機などを用いることができる。

【0036】押出成形による成形体の形状としては特に限定はなく、リング状、円柱状、星形状などの任意の形状に成形することができる。

【0037】次に(4)の工程では、(3)の工程で得られた触媒成形体を乾燥、焼成して触媒(製品)を得る。

【0038】乾燥方法は特に限定されず、一般的に知られている熱風乾燥、湿度乾燥、遠赤外線乾燥またはマイクロ波乾燥などの方法を任意に用いることができる。乾燥条件は、目的とする含水率とすることができれば適宜選択することができる。

【0039】乾燥成形品は通常焼成するが、(1)の工程で粒子を焼成している場合等は省略することも可能である。焼成条件については特に限定はなく、公知の焼成条件を適用することができる。通常は200~600℃の温度範囲で行われる。

【0040】また、乾燥工程を省略し、焼成のみを行なってもよい。

【0041】本発明の方法で製造される少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む触媒は、下記一般式(I)で表される組成を有することが好ましい。

【0042】

$$\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{X}_e\text{Y}_f\text{Z}_g\text{Si}_h\text{O}_i \quad (\text{I})$$
式
式中、Mo、Bi、Fe、SiおよびOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素および酸素を示し、Mはコバルトおよびニッケルからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Xはクロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタルおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なく

とも1種の元素を示し、Yはリン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモンおよびチタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Zはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す。

【0043】a、b、c、d、e、f、g、hおよびiは各元素の原子比率を表し、 $a=12$ のとき $b=0.01\sim3$ 、 $c=0.01\sim5$ 、 $d=1\sim12$ 、 $e=0\sim8$ 、 $f=0\sim5$ 、 $g=0.001\sim2$ 、 $h=0\sim20$ であり、iは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子比率である。

【0044】また、本発明においては、従来公知のグラファイトやケイソウ土などの無機化合物、ガラス繊維、セラミックファイバーや炭素繊維などの無機ファイバーなどを添加することができる。添加は(2)の工程、混練りする際に行なえばよい。

【0045】本発明の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合成方法では、本発明の方法で製造した触媒の存在下、反応原料であるプロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEと分子状酸素を含む原料ガスを気相接触酸化する。反応は、通常、固定床で行なう。また、触媒層は1層でも2層以上でもよい。

【0046】この際、反応管内において、触媒はシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、シリコンカーバイド、チタニア、マグネシア、セラミックボールやステンレス鋼等の不活性担体で希釈されていてもよい。また、(2)の工程、混練りする際にこれらの不活性担体を添加してもよい。

【0047】原料ガス中の反応原料であるプロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEの濃度は、広い範囲で変えることができるが、1~20容量%が好ましい。

【0048】分子状酸素源としては空気を用いることが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気等も用いうる。原料ガス中の反応原料と酸素のモル比(容量比)は1:0.5~1:3の範囲が好ましい。

【0049】原料ガスは反応原料と分子状酸素以外に水を含んでいることが好ましく、また窒素、二酸化炭素等の不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。原料ガス中の水の濃度は、1~45容量%が好ましい。

【0050】反応圧力は常圧から数100kPaまでが好ましい。反応温度は通常200~450℃の範囲で選ぶことができるが、特に250~400℃の範囲が好ましい。接触時間は1.5~15秒が好ましい。

【0051】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

【0052】実施例および比較例中の「部」は質量部であり、混練りにはバッチ式の双腕型の攪拌羽根を備えた

混練り機を使用した。また、原料ガスおよび反応ガスの分析はガスクロマトグラフィーにより行った。触媒組成は触媒原料の仕込み量から求めた。

【0053】実施例および比較例中の原料オレフィン、TBAまたはMTBEの反応率(以下、反応率という)、生成する不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の選択率は次式により算出した。

【0054】反応率(%) = $A/B \times 100$

不飽和アルデヒドの選択率(%) = $C/A \times 100$

不飽和カルボン酸の選択率(%) = $D/A \times 100$

ここで、Aは反応した原料オレフィン、TBAまたはMTBEのモル数、Bは供給した原料オレフィン、TBAまたはMTBEのモル数、Cは生成した不飽和アルデヒドのモル数、Dは生成した不飽和カルボン酸のモル数である。

【0055】<実施例1>純水1000部に、パラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム6.2部、硝酸カリウム1.4部、三酸化アンチモン27.5部および三酸化ビスマス55.0部を加え、加熱攪拌した(A液)。別に純水1000部に、硝酸第二鉄114.4部、硝酸コバルト295.3部および硝酸亜鉛35.1部を順次加え、溶解した(B液)。A液にB液を加えて水性スラリーとした後、この水性スラリーをスプレー乾燥機を用いて平均粒径60 μ mの乾燥球状粒子とした。そして、この乾燥球状粒子を300℃で1時間焼成を行い、触媒焼成物とした。

【0056】このようにして得られた触媒焼成物500部に対してカードラン25部を加え、乾式混合した。ここに純水160部を混合し、混練り機で粘土状物質になるまで混合(混練り)した後、オーガー式押出し成形機を用いて押し出し成形し、外径5mm、内径2mm、長さ5mmの触媒成形体を得た。

【0057】次いで、得られた触媒成形体を110℃熱風乾燥機を用いて乾燥を行い、触媒成形体の乾燥品を得た。そして、この触媒成形体を510℃で3時間再度焼成を行い、触媒成形体の最終焼成品を得た。

【0058】得られた触媒成形体の酸素以外の元素の組成(以下同じ)は、

$\text{Mo}_{0.12}\text{W}_{0.1}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{1.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Co}_{4.3}\text{Zn}_{0.5}\text{K}$
0.06

であった。

【0059】この触媒成形体をステンレス製反応管に充填し、プロピレン5%、酸素12%、水蒸気10%および窒素73%(容量%)の原料ガスを用い、常圧下、接触時間3.6秒、反応温度310℃で反応させた。その反応結果は、プロピレンの反応率99.0%、アクロレインの選択率91.1%、アクリル酸の選択率6.5%であった。目的物以外の副生率は2.4%であった。

【0060】<実施例2>実施例1において、カードラン25部の代わりに、カードラン5部とメチルセルロー

ス25部とを加えた以外は、実施例1と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、プロピレンの反応率99.0%、アクロレインの選択率91.1%、アクリル酸の選択率6.6%であった。目的物以外の副生率は2.3%であった。

【0061】<比較例1>実施例1において、カードランを加えずに、得られた触媒焼成物500部に対して純水160部だけを添加した以外は、実施例1と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。得られた成形体は非常に保形性の低いものであった。その反応結果は、プロピレンの反応率98.6%、アクロレインの選択率87.0%、アクリル酸の選択率6.1%であった。目的物以外の副生率は6.9%であった。

【0062】<比較例2>実施例1において、カードラン25部の代わりに、メチルセルローズ25部を加えた以外は、実施例1と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、プロピレンの反応率98.9%、アクロレインの選択率90.4%、アクリル酸の選択率6.2%であった。目的物以外の副生率は3.4%であった。

【0063】<実施例3>純水1000部に、パラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム6.2部、硝酸セシウム23.0部、三酸化アンチモン24.0部および三酸化ビスマス33.0部を加え、加熱攪拌した(A液)。別に純水1000部に、硝酸第二鉄190.7部、硝酸ニッケル75.5部、硝酸コバルト453.3部、硝酸鉛31.3部および85%リン酸2.8部を順次加え、溶解した(B液)。A液にB液を加えて水性スラリーとした後、この水性スラリーをスプレー乾燥機を用いて平均粒径60 μ mの乾燥球状粒子とした。そして、この乾燥球状粒子を300℃で1時間、510℃で3時間焼成を行い、触媒焼成物とした。

【0064】このようにして得られた触媒焼成物500部に対してカードラン20部を加え、乾式混合した。ここに純水160部を混合し、混練り機で粘土状物質になるまで混合(混練り)した後、ピストン式押出し成形機を用いて押し出し成形し、外径5mm、内径2mm、長さ5mmの触媒成形体を得た。

【0065】次いで、得られた触媒成形体を110℃熱風乾燥機を用いて乾燥を行い、触媒成形体の乾燥品を得た。そして、この触媒成形体を400℃で3時間再度焼成を行い、触媒成形体の最終焼成品を得た。

【0066】得られた触媒成形体の酸素以外の元素の組成は、

$\text{Mo}_{0.12}\text{W}_{0.1}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_2\text{Sb}_{0.7}\text{Ni}_{1.1}\text{Co}_{6.6}\text{Pb}$
 $0.4\text{P}_{0.1}\text{Cs}_{0.5}$

であった。

【0067】この触媒成形体をステンレス製反応管に充填し、イソブチレン5%、酸素12%、水蒸気10%お

よび窒素73% (容量%) の原料ガスを用い、常圧下、接触時間3.6秒、反応温度340℃で反応させた。その反応結果は、イソブチレンの反応率97.9%、メタクロレインの選択率89.9%、メタクリル酸の選択率3.9%であった。目的物以外の副生率は6.2%であった。

【0068】<実施例4>実施例3において、カードラン20部の代わりに、カードラン5部とメチルセルロース20部とを加えた以外は、実施例3と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、イソブチレンの反応率98.0%、メタクロレインの選択率89.9%、メタクリル酸の選択率4.0%であった。目的物以外の副生率は6.1%であった。

【0069】<実施例5>実施例3において、カードラン20部の代わりに、カードラン5部とヒドロキシプロピルメチルセルロース20部とを加えた以外は、実施例3と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応

結果は、イソブチレンの反応率98.2%、メタクロレインの選択率89.9%、メタクリル酸の選択率4.0%であった。目的物以外の副生率は6.1%であった。

【0070】<比較例3>実施例3において、カードラン20部の代わりに、メチルセルロース20部を加えた以外は、実施例3と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、イソブチレンの反応率97.5%、メタクロレインの選択率89.5%、メタクリル酸の選択率3.5%であった。目的物以外の副生率は7.0%であった。

【0071】

【発明の効果】本発明の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒は、触媒活性、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸選択性に優れており、この触媒を用いることで、収率よく不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 黒田 徹

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BA29C BB01C

BB06A BB06B BC02A BC03A
BC03B BC04A BC05A BC06A
BC06B BC09A BC10A BC13A
BC19A BC21A BC21B BC22A
BC25A BC25B BC26A BC26B
BC32A BC35A BC35B BC43A
BC50A BC55A BC56A BC58A
BC59A BC59B BC60A BC60B
BC62A BC66A BC66B BC67A
BC67B BC68A BC68B BD01C
BD02C BD03A BD05A BD07A
BD07B BD08A BD09A BD10A
CB07 CB10 CB11 CB17 CB19
CB72 CB74 EA02Y EB18Y
FA01 FB06 FB67 FC05